

⑫ 公開特許公報(A) 平2-84653

⑤ Int. Cl.⁵

G 03 F

7/085

7/004

7/027

7/029

識別記号

5 0 7

庁内整理番号

7267-2H

7267-2H

7267-2H

7267-2H

④ 公開 平成2年(1990)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑬ 発明の名称 感光性樹脂組成物および感光性エレメント

⑭ 特 願 昭63-236957

⑮ 出 願 昭63(1988)9月21日

⑯ 発 明 者 田 中 庸 司 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内
⑯ 発 明 者 神 尾 賢 治 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内
⑯ 発 明 者 古 林 寛 巳 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内
⑯ 発 明 者 正 岡 和 隆 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内
⑰ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
⑱ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

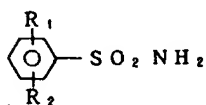
感光性樹脂組成物および感光性エレメント

2. 特許請求の範囲

1. (A) フィルム性付与ポリマー40~80重量部および

(B) エチレン性不飽和化合物60~20重量部からなる総計100重量部の配合物に対して、

(C) 一般式(I)で表わされる化合物0.5~10重量部



(I)

(式中R₁およびR₂は各々独立して水素原子、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、水酸基またはニトロ基を表す)

(D) ポリエーテルグリコール0.2~10重量部、

(E) 有機ハロゲン化合物0.2~10重量部、並びに

(F) 活性光線により遊離ラジカルを生成し得る増感剤および/または増感剤系0.5~10重量部

を含有してなる感光性樹脂組成物。

2. 上記成分(D)が、ポリオキシテトラメチレングリコールである請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

3. 上記成分(E)が、トリプロモ基を有する有機ハロゲン化合物である請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

4. 請求項1に記載の感光性樹脂組成物を支持体上に積層した感光エレメント。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、印刷配線板などの基材表面との密着性に優れるとともに、活性光線による硬化後の剥離性に優れたレジスト材料用の感光性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、印刷配線板の製造あるいは金属の精密加

工等の分野において、基材表面に必要な処理加工を施すためエッチング、メッキ等の化学的、電気的手法を用いる際、基材表面の必要箇所に保護膜を形成するレジスト材料として、感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性エレメントを使用することが知られている。

上記感光性エレメントとしては、支持体上に感光性樹脂組成物を積層したいわゆるドライフィルムレジスト等が広く使用されている。

ところで、印刷配線板の製造法における電気回路の形成方法として、テンティング法とメッキ法の2つの方法が知られており、テンティング法は、チップ部品搭載のための銅スルーホールをレジスト材料で保護し、エッチング、レジスト剥離等を経て電気回路の形成を行うものである。

これらに対し、メッキ法は、逆にスルーホールを除いてレジスト材料を被覆し、電気メッキによりスルーホールに銅を析出させ、はんだメッキで保護し、レジスト剥離、エッチング等により電気回路の形成を行うものである。

−65202号公報によりフトラゾンまたはその誘導体等の化合物が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のような化合物は、感光性樹脂組成物の密着性向上には著しい効果を発揮するが、例えば、上記特公昭50-1977号公報に示されている1, 2, 3-ベンゾトリアゾールのような密着性付与剤を多量に使用すると、レジスト材料と基材表面との密着性が著しく増大する反面、紫外線硬化後、硬化した部分は剥離液により除去され難くなり、印刷配線板上にレジスト材料の剥離残りを生じ、エッチング残りを誘発することになるという欠点を有している。

本発明は、基材表面との密着性に優れるとともに、硬化後の剥離性に優れた感光性樹脂組成物、およびこれを用いた感光性エレメントを提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(A) フィルム性付与ポリマー40〜80重量部 および

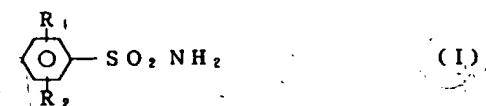
しかして、これらの方法により電気回路の形成を行う場合、使用されるレジスト材料の基材に対する密着性が不十分であると、エッチングを行う際、エッチング液がレジスト材料で被覆された電気回路形成部分を侵すこととなり、この結果形成される回路幅が細くなったり回路の欠損を生じたりする。また、メッキの場合にもメッキ液がレジスト材で被覆された部分を侵すと、メッキ後、エッチングした際、銅の不要部分が完全に除去されず、回路同士が接続状態となるショート不良の発生原因となる。

従って、感光性樹脂組成物には基材に対する良好な密着性が要求され、このため従来は、感光性樹脂組成物に密着性付与剤を添加し、印刷配線板製造時の耐エッチング性や耐メッキ性を向上させている。

この密着性付与剤としては、特公昭50-1977号公報により1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、また特公昭55-65203号公報によりインダゾールまたはその誘導体、さらに特開昭55

(B) エチレン性不飽和化合物60〜20重量部からなる総計100重量部の配合物に対して、

(C) 一般式(I)で表わされる化合物0.5〜10重量部



(式中R₁、およびR₂は各々独立して水素原子、炭素数4以下のアルキル基、炭素数4以下のアルコキシ基、水酸基またはニトロ基を表す)

(D) ポリエーテルグリコール0.2〜10重量部、

(E) 有機ハロゲン化合物0.2〜10重量部、並びに

(F) 活性光線により遊離ラジカルを生成し得る増感剤および/または増感剤系0.5〜10重量部

を含有してなる感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性エレメントに関する。

本発明で用いる(A) フィルム付与性ポリマー

には特に制限はないが、ビニル共重合によって得られるビニル共重合体が好ましい。

ビニル共重合体に用いられるビニル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチルスチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、 α -メチルスチレン、2-ヒドロキシエチレンメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等が用いられる。

本発明に用いられる(B)エチレン性不飽和化合物にも特に制限はないが、感度が高いという点から、アクリレート単量体またはメタクリレート単量体の使用が好ましい。

(メタ)アクリレート単量体としては、例えば、トリメチロールプロバントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1, 6-ヘ

いられる。

この範囲外の配合では、ロールのエッジフュージョン、フィルムの密着性の低下、感度不足などの欠点が生じる。

一般式(I)で表わされる化合物(C)としては、例えば、*o*-アニソールスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、*o*-フェネトールスルホンアミド、フェノールスルホンアミド、ピロカテキンスルホンアミド、レゾルシンスルホンアミド、ヒドロキノンスルホンアミド、ニトロベンゼンスルホンアミド等が挙げられるが、溶解度の点から

-トルエンスルホンアミドが特に好ましい。

一般式(I)で表わされる化合物(C)は、成分(A)および(B)の総計100重量部に対し、0.5~10重量部の範囲で用いられる。

0.5重量部未満では密着不足となり、10重量部を越えると感光層が脆くなりテント強度が低下する。

ポリエーテルグリコール(D)としては、例え

キサンジオールジアクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロバントリアクリレート等の多価アルコールのポリアクリレート、またはポリメタクリレート、トリメチロールバントリグリシジルエーテルのアクリル酸またはメタクリル酸との付加物、ビスフェノールAエポキシヒドリン系のエポキシ樹脂のアクリル酸またはメタクリル酸付加物等のエポキシアクリレート、無水フタル酸-ネオペンチルグリコールアクリル酸の1:1:2の縮合物等の低分子不飽和ポリエステルが挙げられる。

特に、剥離片を細分化するには、3官能以上のアクリレートまたはメタクリレート、例えばトリメチロールプロバントリアクリレートが好ましい。

成分(A)は40~80重量部の範囲で、成分(B)は20~60重量部の範囲で、成分(A)および(B)の総計が100重量部となる量で用

いられる。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシド等の単独重合体および共重合体が挙げられる。ポリオキシテトラメチレングリコールが好ましい。ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量は約1000~5000であることが好ましく2500~3500であることがより好ましい。

ポリエーテルグリコール(D)は、成分(A)および(B)の総計100重量部に対し、0.2~10重量部の範囲で用いられる。

0.2重量部未満では、密着不足となり、10重量部を越えるとロールのエッジフュージョン、テント強度の低下などの欠点が生じる。

有機ハロゲン化合物(E)としては、活性光線により容易にハロゲンラジカルを遊離するもの、または連鎖移動により容易にハロゲンラジカルを遊離するものが好ましい。

有機ハロゲン化合物の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、プロモホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、

塩化メチレン、四臭化炭素、ヨードホルム、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、ペンダブロモエタン、トリブロモアセトフェノン、ビス-(トリブロモメチル)スルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、塩化ビニル、塩素化オレフィン等が挙げられる。

炭素-ハロゲン結合強度の弱い脂肪族ハロゲン化合物、特に同一炭素上に2個以上のハロゲン原子が結合している化合物、とりわけ有機ブロム化合物が好ましい。トリブロモエチル基を有する有機ハロゲン化合物が一層好ましい結果を与える。

有機ハロゲン化合物は、イメージング付与剤あるいはラジカルソースとなる。

有機ハロゲン化合物は、成分(A)および(B)の総計100重量部に対し、0.2~10重量部の範囲で用いられる。

0.2重量部未満では感度不足となり、10重量部を越えると連鎖移動が多く起こり安定性、色層が変化する。

また、本発明における(F)活性光線により遊

ミストだれが生じる。

本発明で用いる上記(A)~(F)の成分は1種のみまたは2種以上用いても良いとともに、染料、可塑剤、顔料、難燃剤、安定剤、イメージング剤などを必要に応じて添加しても良く、しかも各成分(A)~(F)は、いずれも常圧において100℃以上の沸点を有していることが好ましい。

さらに本発明の感光性樹脂組成物は、前記各成分(A)~(F)を、これらを溶解する溶剤、例えばトルエン、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチルアルコール等に溶解混合させることにより、均一なワニスとされ、そのまま銅板などの基体に塗布し、乾燥した後活性光線に露光し、光硬化させて用いることができる。

また、上記ワニスをポリエ^{テレン}テレフタレートフィルム等のフィルム上に塗布し、乾燥して感光元素とし、これを基体上に積層し、光硬

化ラジカルを生成し得る増感剤および/または増感剤系についても何等制限はなく、従来知られているものを用いることができる。

例えばベンゾフェノン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-エチルアントラキノン、1-ブチルアントラキノン等のアントラキノン類、2-クロロチオキサントン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジル、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体(ロフィン二量体)等の1種(増感剤)または2種以上(増感剤系)が用いられる。

この増感剤および/または増感剤系は、成分(A)および(B)の総計100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲で用いられる。

0.5重量部未満では感度不足となり、10重量部を越えると感光性組成物(溶剤を含有させたもの)を乾燥させた場合、増感剤および/または増感剤系が昇華し乾燥炉等にミストとして付着し

化させて用いることもできる。

光硬化の際用いられる活性光線の光源としては、好ましくは波長300~450nmの光を発光するものが用いられ、例えば水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアークが好ましい。

本発明においては、感光性樹脂組成物中に、

(C)前記一般式(I)で表わされる化合物および(D)ポリエーテルグリコールを必須成分として組合わせて含有させることにより、従来見られなかった特に優れた密着性および光硬化後の剥離性を達成することができる。

《実施例》

以下、実施例により本発明を説明する。

メチルメタクリレート/メタクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレート(重量比60/20/20)共重合体(重量平均分子量約80,000)の40重量%メチルセロソルブ溶液150g(ポリマー成分60g)、テトラエチレングリコールジアクリレート10gおよびポリ(P ϕ 5)オキシエチレン化ビスフェノールAのジメタクリレー

ト(新中村化学工業(株)製BPE-10)30gを配合して溶液(イ)190gを得た(不揮発分合計100g)。

次いで、この溶液(イ)190gに、第1表に示す配合比で各成分を添加し、実施例1~7および比較例1~8の感光性樹脂組成物を得た。

なお、第1表中の数字の単位はgである。

| 第1表 | 実 施 例 | | | | | | | | | | | | | | | | 備考 |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 溶液(イ) | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | 190 | |
| 47717 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 増感剤 |
| 4,4'-ジフタリル | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 硬化剤 |
| 47717 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| 025328 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| 47717 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| 177647957128 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| 14437 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 硬化剤 |
| 1531171-7 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| 12-12272427712 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| 47717 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| CP-1421 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| PTSC1000** | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| PTSC2000** | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |
| PTSC3000** | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 硬化剤 |

p-toluene Sulfonamide

in grams

(0.5%)

1.498%

0.90 wt %

2.65 wt %

(注) *1 ダウケミカル社製

エチレンオキシドプロピレンオキシド共重合体

(重量平均分子量約2000)

*2 三洋化成工業(株)製

ポリオキシテトラメチレングリコール

(重量平均分子量約1000)

*3 三洋化成工業(株)製

ポリオキシテトラメチレングリコール

(重量平均分子量約2000)

*4 三洋化成工業(株)製

ポリオキシテトラメチレングリコール

(分子量約3000)

試験例

実施例1~7および比較例1~8の感光性樹脂組成物の溶液を、厚み20μmを有するポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製ルミラー)に乾燥後の膜厚が50μmとなるように塗工乾燥し、厚み30μmのポリエチレンフィルムで被覆して感光性エレメントを得た。

得られた感光性エレメントからポリエチレンフィルムを剥離しながら、その感光層面をスコッチブライト®パフロール(住友スリーM製)により研磨、乾燥し、洗浄された銅張積層版(100mm×200mm)の銅面上に日立高温ラミネータを用い連続的に積層して試験片を得た。

この際の積層条件を第2表に示す。

第2表

| | 条 件 |
|----------------------------|-----|
| 基板温度(℃) | 70 |
| 積層温度(℃) | 110 |
| 積層圧力*(Kg/cm ²) | 3.5 |
| 積層速度(m/分) | 1.5 |

(注) *ラミネータエアシリンダ圧力

このようにして得られた各試験片に付き、次に示す試験を行った。

(1) 感度試験

21段ステップタブレットを備えたネガを通し、超高压水銀灯により100mJ/cm²で試験片を露光した。

30分放置後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、1重量%の炭酸ナトリウム溶液で現像し、ステップタブレットの硬化段数を読み取った。

その結果を第3表に示す。表中の数字が大きいほど感度が高いことを示す。

(2) 剥離性

試験片を21段ステップで8段になるよう露光し、その後1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、30℃で現像した。

現像後、3重量%水酸化ナトリウム水溶液を用い、50℃で剥離し、剥離後の銅面状態について評価した。

その結果を第4表に示す。

表中の○および×は次の意味を示す。

○：剥離残りなし

×：剥離残りあり

(3) 密着性

試験片を21段ステップで8段になるよう露光し、その後1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、

30℃で現像した。

現像後、さらに50℃の塩化第2銅溶液でエッチングを行った。

そして、試験片のほぼ中央に、直行する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引き、1cmの中に100個のマス目ができるように基盤目上の切り傷を付けるには、カッターガイド等を用いてカッターナイフの刃先を塗面に対して35～45°の範囲の一定の角度に保ち、塗膜を貫通して試験片の生地面に届くように切り傷1本について約0.5秒間を要して等速に引き、その後、テープ剥離を行いレジストの剥がれ具合で評価した。

評価点数の基準は、財団法人日本塗料検査協会作成の塗膜評価基準(第3表)に従った。

その結果を第4表に示す。

第3表

| 基盤目試験の評価点数 | |
|------------|--|
| 評価点 | 傷の状況 |
| 10 | 切り傷の1本毎が細くて両側が滑らかで切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。 |
| 8 | 切り傷の交点に僅かな剥れがあって正方形の一目一目に剥れがなく欠損部の面積は全正方形面積の5%以内 |
| 6 | 切り傷の両側と交点に剥れがあって欠損部の面積は全正方形面積の5～15% |
| 4 | 切り傷による剥れの幅が広く欠損部の面積は全正方形面積の15～35% |
| 2 | 切り傷による剥れの幅は4点よりも広く欠損部の面積は全正方形面積の35～65% |
| 0 | 剥れの面積は全正方形面積の65%以上 |

第4表

| | | 剥離性 | 密着性 | | 感度 |
|-----|---|-----|-----|--------|-----|
| | | | 剥離 | エッチング後 | |
| 比較例 | 1 | ○ | 4 | 0 | 8.0 |
| | 2 | ○ | 6 | 2 | 8.2 |
| | 3 | ○ | 8 | 4 | 8.2 |
| | 4 | ○ | 8 | 4 | 8.4 |
| | 5 | ○ | 6 | 4 | 8.4 |
| | 6 | ○ | 6 | 4 | 8.4 |
| | 7 | ○ | 8 | 6 | 8.4 |
| | 8 | ○ | 8 | 6 | 8.5 |
| 実施例 | 1 | ○ | 8 | 8 | 8.7 |
| | 2 | ○ | 8 | 8 | 8.8 |
| | 3 | ○ | 10 | 10 | 9.0 |
| | 4 | ○ | 10 | 10 | 9.1 |
| | 5 | ○ | 10 | 8 | 9.0 |
| | 6 | ○ | 10 | 10 | 9.0 |
| | 7 | ○ | 10 | 10 | 9.0 |

第4表の結果から、本発明の感光性樹脂組成物は、比較例の場合に比べて密着性が極めて良好で

あり、しかも剥離残りもないことが示される。

^(発明の)
【効果】

本発明の感光性樹脂組成物は、印刷配線板などの基材表面との密着性に優れるとともに、活性光線による硬化後の剥離性に優れたレジスト材料を提供することができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦 